

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068121

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 6/06

H01M 6/08

(21)Application number : 11-242524

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1999

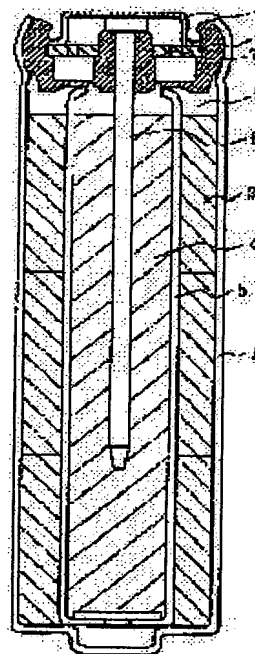
(72)Inventor : KASHIWAZAKI NAGANORI

## (54) CYLINDRICAL ALKALINE BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase safety and productivity along with the increased capacity of a cylindrical alkaline battery.

**SOLUTION:** This cylindrical alkaline battery includes a positive electrode mix 2 formed by kneading manganese dioxide as a positive electrode action material with graphite and potassium hydroxide solution as a conductive material, and a gel type negative electrode 4 formed by mixing zinc alloy powder as a negative electrode action material with potassium hydroxide solution and a gelling agent. By setting water amount added in the entire battery in the range of 0.947 to 1.146 g per theoretical discharge capacity 1AH of manganese dioxide, both the discharge characteristic and the safety are satisfied. The efficiency increases further by setting positive composite material density in the range of 3.10 to 3.40 g/cm<sup>3</sup>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68121

(P2001-68121A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 6/06		H 0 1 M 6/06	C 5 H 0 2 4
6/08		6/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

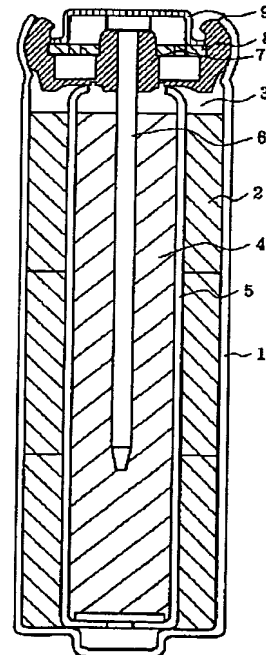
(21) 出願番号	特願平11-242524	(71) 出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22) 出願日	平成11年8月30日 (1999.8.30)	(72) 発明者	柏▲崎▼ 永記 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(74) 代理人	100087332 弁理士 猪股 祥晃 (外1名) Fターム (参考) 5H024 AA03 AA14 CC02 CC14 FF09 GG01 HH00 HH02 HH08

(54) 【発明の名称】 円筒形アルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】 円筒形アルカリ電池の高容量化に際して、安全性や生産性をも向上させること。

【解決手段】 正極作用物質としての二酸化マンガンの導電材としての黒鉛と水酸化カリウム水溶液を混練してなる正極合剤2と、負極作用物質としての亜鉛合金粉末と水酸化カリウム水溶液およびゲル化剤を混合してなるゲル状負極4とを有する円筒形アルカリ電池であって、電池全体の水分添加量を二酸化マンガンの理論放電容量1 AH当たり0.947~1.146 gの範囲としたことによって、放電特性と安全性とを共に満足できるものとした。また、この場合に正極合剤密度を3.10~3.40 g/cm<sup>3</sup>の範囲とするとさらに効果が向上する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極作用物質としての二酸化マンガんに導電材としての黒鉛と水酸化カリウム水溶液を混練してなる正極合剤と、負極作用物質としての亜鉛合金粉末と水酸化カリウム水溶液およびゲル化剤を混合してなるゲル状負極とを有する円筒形アルカリ電池において、電池全体の水分添加量が二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たり0.947～1.146gの範囲であることを特徴とする円筒形アルカリ電池。

【請求項2】 正極合剤密度が3.10～3.40g/cm<sup>3</sup>である請求項1記載の円筒形アルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は円筒形アルカリ電池に関し、さらに詳しくは高容量化に対処して安全性を向上させた円筒形アルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】円筒形アルカリ電池は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶内に、中空円筒状の正極合剤が充填され、その内側にセパレータを介して負極亜鉛ゲルが充填されており、金属缶の開口部を絶縁ガasketを介してかしめることによって封口した構造を有している。

【0003】近年かかる円筒形アルカリ電池は使用機器の増加に伴い需要が拡大しており、放電容量アップの研究が盛んに行われている。例えば、正極作用物質および負極作用物質を増加させることや、これら作用物質の反応性を高めるために電解液量を増加させるという提案がなされている。

【0004】しかしながら、電解液量を増加させて放電容量アップを行う方法では、電解液量の増加に伴い水分量が増加し、この水分量の増加によってガス発生が促進されるという問題がある。特に正極合剤密度が高い場合にこの現象が見られ、電池の安全性を考慮した場合好ましくない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような課題を解決するためになされたもので、円筒形アルカリ電池の高容量化に際して、安全性や生産性にも優れたものを提供することを目的としたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は電池全体の水分添加量に着目したものである。すなわち本発明は、正極作用物質としての二酸化マンガんに導電材としての黒鉛と水酸化カリウム水溶液を混練してなる正極合剤と、負極作用物質としての亜鉛合金粉末と水酸化カリウム水溶液およびゲル化剤を混合してなるゲル状負極とを有する円筒形アルカリ電池において、電池全体の水分添加量が二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たり0.947～1.146gの範囲であることを特徴とする。

2

【0007】電池全体の水分添加量は、正極合剤中の水酸化カリウム水溶液、ゲル状負極中の水酸化カリウム水溶液およびこれら以外の電解液として単独で添加される水酸化カリウム水溶液に由来するものである。本発明における水分添加量の最終的な調整は、有底円筒状のセパレータ内へゲル状負極亜鉛を充填する前に、電解液を一定量添加することによって行なう。

【0008】電池全体の水分添加量が上記範囲より少ない場合には、正極放電反応に必要なプロトンが不足するため、放電特性が低下する。一方、電池全体の水分添加量が上記範囲より多い場合には、余分な水分がガス発生を促進させて漏液を発生させるので、安全性が低下する。

【0009】なお、本発明においては、前記正極合剤の密度が3.10～3.40g/cm<sup>3</sup>の範囲であることが好ましい。この範囲より密度が高いと水分が正極合剤に充分吸収されないため、水分過剰な状態と同様になり、ガス発生や漏液発生を促進させる。また、この範囲より低いと正極合剤が結着性を欠き、量産に不向きとなる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】図1に示すJIS規格LR6形（単3形）アルカリ電池を組み立てた。

【0011】この図において、1は正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶1内には円筒状に加圧成形した正極合剤2が充填されている。正極合剤2は、純度92%の二酸化マンガ粉末と水酸化カリウム水溶液と黒鉛粉末とを混合し、これを金属缶1内に収納し所定の圧力で中空円筒状に加圧成形したものである。また、正極合剤2の中空部には、アセタール化ポリビニルアルコール繊維の不織布からなる有底円筒状のセパレータ5を介してゲル状負極4が充填されている。ゲル状負極4内には真鍮製の負極集電棒6が、その上端部をゲル状負極4より突出するように挿着されている。負極集電棒6の突出部外周面および金属缶1の上部内周面には二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガasket7が配設されている。また、ガasket7の二重環状部の間にはリング状の金属板8が配設され、かつ金属板8には負極端子を兼ねる帽子形の金属封口板9が集電棒6の頭部に当接するように配設されている。そして、金属缶1の開口縁を内方に屈曲させることにより、ガasket7および金属封口板9で金属缶1内を密封している。

【0012】このような図1に示す構造からなる電池において、二酸化マンガが放電反応によりオキシ水酸化マンガへと変化する時の一電子放電容量を二酸化マンガの理論放電容量とすると、表1に示すように二酸化マンガの理論放電容量1AHに対する水分添加量（g）を変化させた電池を製造した。

【0013】なお、正極合剤は、二酸化マンガ：黒鉛：電解液＝60：4：3の割合で配合したものを用

い、負極ゲルは、亜鉛合金粉末：ゲル化剤（ポリアクリル酸ソーダ）：電解液＝60：1：33の割合で配合したものを用い、電解液は35重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。水分の調整は前記したように、ゲル状負極を充填する前に電解液を所定量添加して行った。

【0014】ここで二酸化マンガンの理論放電容量は作\*

水分添加量 (g)	0.935	0.947	1.088	1.146	1.158
安全性	○	○	○	○	×
放電特性	×	○	○	○	○

【0016】(式1)

二酸化マンガンの理論放電容量(AH)＝二酸化マンガン物質質量(g)×二酸化マンガンの純度×26.8(AH)×1(価)/86.9(g)

表1内に安全性試験の結果と放電特性試験の結果を示す。安全性試験は、電池を20℃、65%RHの環境下で放電負荷抵抗10Ωにて48時間連続放電し、漏液の有無を確認をした。それぞれ10個試験を行い、異常がなかったものを○、1個でも漏液したものを×で示す。また放電特性は、前記20℃、65%RHの環境下で放電負荷抵抗10Ωにて連続放電したとき、0.9Vまでの放電容量の平均値が前記理論放電容量を100とするときの80以上を○、80未満を×で示す。

【0017】表1の結果によれば、二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たりの水分添加量が1.146gより多い場合は、余分な水分がガス発生を促進させ、漏液※

正極合剤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.05	3.10	3.25	3.40	3.45
安全性	○	○	○	○	×
成形性	×	○	○	○	○

【0020】表2内に安全性試験の結果と正極合剤成形性の試験の結果を示す。安全性試験は表1の場合と同様に、各電池を20℃、65%RHの環境下で放電負荷抵抗10Ωにて48時間連続放電し、漏液の確認をした。それぞれ10個試験を行い、異常がなかったものを○、1個でも漏液したものを×で示す。また、正極合剤の成形性は、正極合剤を加圧成形した時に問題なくスムーズに成形できたものを○、成形が困難であったものを×で示す。

【0021】表2の結果によれば、正極合剤密度が3.40g/cm<sup>3</sup>より大きい場合は水分が正極合剤に十分に吸収されないため、あたかも過剰な水分があるかのような状態になり、ガス発生やさらには漏液を促進させるので安全性上好ましくない。また正極合剤密度が3.10g/cm<sup>3</sup>より小さい場合は正極合剤の結着性に欠

\*用物質1グラム当量の電気量を26.8AH、二酸化マンガンの原子量を86.9とすると、式1より算出した。また成形後の正極合剤密度を3.40g/cm<sup>3</sup>とした。

【0015】

【表1】

※につながるため安全性上好ましくない。また二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たりの水分添加量が0.947gより少ない場合は、正極放電反応に必要なプロトンが不足するため放電特性上好ましくない。よって安全性および放電特性を考慮した結果、二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たりの水分添加量は0.947～1.146gの範囲が好ましい。

【0018】図1に示す構造からなる電池において、表2に示すように成形後の正極合剤密度を変化させた電池を製造した。このときの二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たりの水分添加量は1.146gとした。これらの電池について安全性試験と正極合剤成形性の試験を行なった。

【0019】

【表2】

け、成形が困難であるため、量産には不向きである。よって安全性、成形性を考慮した場合、正極合剤密度は3.10～3.40g/cm<sup>3</sup>の範囲が好ましい。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、安全性、生産性に優れ且つ高容量である円筒形アルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である円筒形アルカリ電池の断面図。

【符号の説明】

1…金属缶、2…正極合剤、3…空域スペース、4…ゲル状負極、5…セパレータ、6…負極集電棒、7…絶縁ガasket、8…リング状金属板、9…金属封口板。

(4)

特開2001-68121

【図1】

